

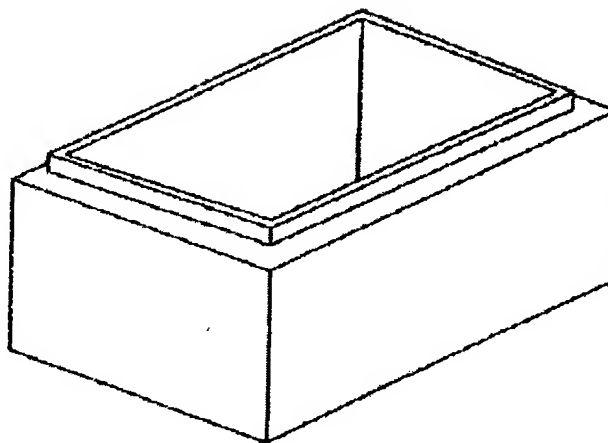
AROMATIC POLYESTER RESIN PREFOAMED PARTICLES FOR IN-MOLD FOAM MOLDING

Patent number: JP2001347535
Publication date: 2001-12-18
Inventor: TARUMOTO HIROYUKI; HIRAI TAKAAKI;
MATSUMURA HIDEO; ARAGAI YUKIO
Applicant: SEKISUI PLASTICS CO LTD
Classification:
- **international:** B29C44/00; B29B9/06; B29B9/16
- **european:**
Application number: JP20000177120 20000608
Priority number(s):

Abstract of JP2001347535

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve an occurrence of a recess due to filling fault in a foam molding in a mold caused by the fault in an in-mold foam molding machine in the case of manufacturing an in-mold foam molding having a complicated shape so that a cut surface has a square shape in the case of cutting a foam extruded in a strand state and in-mold foam molding the foam as prefoamable particles.

SOLUTION: The aromatic polyester resin prefoamed particles for in-mold foam molding is obtained by cutting a strand-like foam obtained by extrusion foaming the aromatic polyester resin by using a nozzle mold and a primary foam particle having a bulk density of 0.08 to 0.15 g/cm³, a maximum size of the particle of 1.0 to 2.4 mm, a value obtained by dividing a foam size in an extruding direction by a foam size in a direction perpendicular to the extruding direction of 3.0 to 6.0 and a value obtained by dividing a length of the particle by the maximum size of 1.2 to 1.6 is impregnated with a pressurized gas, then heated to 55 to 90 deg. C to be prefoamed by a value obtained by dividing a length of the particle having a bulk density of 0.02 to 0.06 g/m³ by the maximum particle size of 0.7 to 1.2.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-347535

(P2001-347535A)

(43)公開日 平成13年12月18日(2001.12.18)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	FI	テームコード(参考)
B 2 9 C 44/00		B 2 9 B 9/06	4 F 0 7 4
B 2 9 B 9/06		9/16	4 F 2 0 1
9/16		C 0 8 J 9/18	C F D 4 F 2 1 2
// C 0 8 J 9/18	C F D	B 2 9 K 67:00	
B 2 9 K 67:00		105:04	

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-177120(P2000-177120)

(22)出願日 平成12年6月8日(2000.6.8)

(71)出願人 000002440

積水化成工業株式会社

大阪市北区西天満二丁目4番4号

(72)発明者 樽本 裕之

奈良県奈良市白毫寺町8-1

(72)発明者 平井 孝明

奈良県天理市富堂町156-11

(72)発明者 松村 英保

滋賀県守山市守山4-1-14-203

(72)発明者 新粉 幸雄

滋賀県大津市大萱2-5-21-216

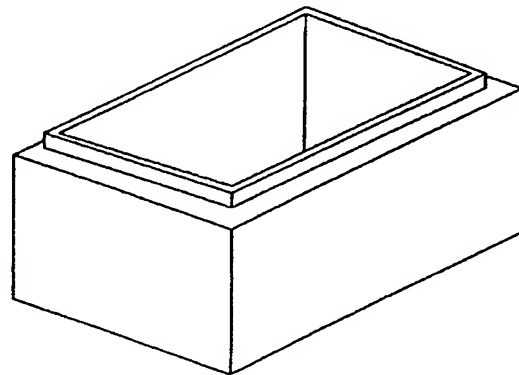
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 型内発泡成形用芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子

(57)【要約】

【課題】本発明は、ストランド状に押出した発泡体を切断して、これを予備発泡性粒子として型内発泡成形するに際して、切断した面が角張った形状を有しており、複雑な形状を有する型内発泡成形体を製造するに際して型内発泡成形機への充填不良を起こし、この充填不良に起因するへこみ(凹部)が型内発泡成形体に生じることを解決することを課題とする。

【解決手段】本発明の型内発泡成形用芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子は、芳香族ポリエステル系樹脂をノズル金型を使用して押出發泡して得たストランド状発泡体を切断することによって得られた、嵩密度が0.08~0.15g/cm³、粒子の最大直径が1.0~2.4mm、押出方向の気泡径を押出方向と垂直方向の気泡径で除した値が3.0~6.0であり、かつ粒子の長さを最大直径で除した値が1.2~1.6である一次発泡粒子に、加圧気体を含浸した後、温度55~90℃に加熱して再発泡して得られた、嵩密度が0.02~0.06g/cm³、粒子の長さを最大直径で除した値が0.7~1.2であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族ポリエステル系樹脂をノズル金型を使用して押出発泡して得たストランド状発泡体を切断することによって得られた、嵩密度が $0.08 \sim 0.15 \text{ g/cm}^3$ 、粒子の最大直径が $1.0 \sim 2.4 \text{ mm}$ 、押出方向の気泡径を押出方向と垂直方向の気泡径で除した値が $3.0 \sim 6.0$ であり、かつ粒子の長さを最大直径で除した値が $1.2 \sim 1.6$ である一次発泡粒子に、加圧気体を含浸した後、温度 $55 \sim 90^\circ\text{C}$ に加熱して再発泡して得られた、嵩密度が $0.02 \sim 0.06 \text{ g/cm}^3$ 、粒子の長さを最大直径で除した値が $0.7 \sim 1.2$ であることを特徴とする型内発泡成形用芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、型内発泡成形に使用するための芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリエステル系樹脂は剛性が大きく、形状安定性がよくて、耐薬品性に優れるという、ポリスチレンやポリエチレンには見られない優れた性質を有している。そこで、ポリスチレンやポリエチレンと同様に芳香族ポリエステル系樹脂を発泡させて、軽量で、耐熱性、断熱性、緩衝性に優れた芳香族ポリエステル系樹脂発泡成形体をつくろうと企図されている。芳香族ポリエステル系樹脂としては、たとえばジカルボン酸としてのテレフタル酸と、ジオールとしてのエチレングリコールやブチレングリコールとを重縮合反応させて合成される、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリブチレンテレフタレート（PBT）などが知られている。

【0003】しかし、前記PETなどの芳香族ポリエステル系樹脂は、一般にガスバリアー性が高く、発泡剤を含浸するのに多大な時間を要するために、上記の方法では時間、コストおよび手間がかかるという問題点がある。また、PETなどの通常の芳香族ポリエステル系樹脂は加熱によって結晶化しやすいために、上記含浸時、および次工程である予備発泡時に高温で長時間、加熱されると、製造された予備発泡粒子は、その結晶化度が過度に高く、かつ型内発泡成形時の発泡融着性が著しく低いものになってしまう。そしてかかる予備発泡粒子、とくにその結晶化度が25%を超えるような予備発泡粒子は、金型内で型内発泡成形しても粒子同士がほとんど融着しないために、良好な発泡成形体を得られないという問題を生じる。

【0004】特開昭51-50365号公報には、PETなどの芳香族ポリエステル系樹脂を、湿式成形もしくは乾式成形した未延伸成形物に、当該芳香族ポリエステル系樹脂に対して非溶媒または難溶媒である低沸点液体

を含浸させたポリエステル系潜在発泡性成形物について記載されており、この潜在発泡性成形物を可塑化温度以上に加熱することによって、極めて嵩高な発泡成形体を得られたことが報告されている。しかし上記の公報には、芳香族ポリエステル系樹脂に低沸点液体を含浸させるための時間は長いほど好ましい旨の記載があり、実際には4～5時間以上含浸させていることから、その結晶化度が25%を超えることは容易に推測できる。加えてこの方法では、依然として時間、コストおよび手間がかかることが明らかである。

【0005】また上記の方法では、芳香族ポリエステル系樹脂を、あらかじめ所定の発泡成形体の元になる形状に成形した未発泡の1個の成形物（未延伸成形物）に低沸点液体を含浸させたのち、発泡させて、最終製品である発泡成形体を製造しており、多数の予備発泡粒子を金型内に充てんして型内発泡成形することについては何ら記載されていない。これは、前述したように長時間の加熱によって芳香族ポリエステル系樹脂の結晶化度が過度に高くなると、予備発泡粒子の、型内発泡成形時の発泡融着性が著しく低くなって、実用的な強度を有する発泡成形体を得られないからである。発明者らのうち平井は先に、他の発明者とともに、芳香族ポリエステル系樹脂を、押出機での高圧溶融下、発泡剤と混合し、大気圧中に押し出して予備発泡させたのち切断するなどして製造した、結晶化度が25%以下に抑えられた発泡粒子を予備発泡粒子として用い、これを金型内に充てんして型内発泡成形する方法を提案した（特開平8-174590号公報）。

【0006】この方法によれば、芳香族ポリエステル系樹脂に発泡剤を含浸させる工程を省略できるため、時間、コストおよび手間を省くことができる。しかし、この公報では型内発泡成形用発泡粒子として発泡シートを裁断機でチップ状に裁断したものを使用しているため、型内発泡成形機への充填性が悪く、均一に充填するためには、振動機構等の特殊な機構のついた充填機を使用する必要があった。また非常に軽量で緩衝特性や断熱性等の諸物性に優れた成形品を得るための予備発泡粒子、具体的には嵩密度が 0.06 g/cm^3 より小さい予備発泡粒子を得るための製造方法については具体的に記載されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】たとえば、特開平6-344457号公報には、押出機を用いて押出発泡成形して得た、密度 0.9 g/cm^3 以下の芳香族ポリエステル系樹脂の発泡シートを、ゲージ圧 0.5 MPa 以上に加圧された炭酸ガス中で保持して含浸させたのち、 130°C 以上でかつ芳香族ポリエステル系樹脂の融点以下の温度に加熱して再発泡させることで、発泡シートの密度を所定の範囲に調製することが記載されている。しかし、この方法によって得られた低密度の発泡体は再発泡

時に130℃以上に加熱されるため、結晶化度が高く、型内発泡成形用の予備発泡粒子として使用すると、融着性が悪い成形体しか得られない。また、この発泡シートから型内発泡成形可能な予備発泡粒子を得ようとすると、発泡シートをチップ状に裁断する必要があり、得られたチップ状の予備発泡粒子は、形状が悪く、型内発泡成形機への充填性に問題がある。

【0008】その他、芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を効率よく製造する方法として、ノズル金型を装着した押出機より芳香族ポリエステル系樹脂のストランド状発泡体を連続して押し出し、このストランド状発泡体をベレタイザー等によって切断し、略円柱状の粒子（以下、一次発泡粒子と称す。）を得ることができる。この方法によって得られた一次発泡粒子は略円柱状の形状をしており、発泡シートを裁断した予備発泡粒子に比べ、型内発泡成形機への充填性は改善される。しかしながらこの方法では、より低密度の型内発泡成形できる予備発泡粒子をつくることは困難であるだけでなく、この予備発泡粒子は、未だ切断した面が角張った形状を有しており、複雑な形状を有する型内発泡成形体を製造するに際して、時として型内発泡成形機へ充填する際に充填不良を起こし、この充填不良に起因するへこみ（凹部）が型内発泡成形体に生じることがあった。

【0009】

【発明を解決するための手段】そこで、これらの課題を解決するために鋭意検討した結果、上記の一次発泡粒子に加圧下で気体を含浸させた後加熱して、再発泡することがより低密度の予備発泡粒子を得るために有効であること、さらに、前記一次発泡粒子の嵩密度、粒子の最大直径、押出方向の気泡径を押出方向と垂直方向の気泡径で除した値、及び粒子の長さを最大直径で除した値を特定した一次発泡粒子を製造し、この一次発泡粒子を上記した方法で再発泡することにより、より丸みを帯びた形状を有し、型内発泡成形機への充填性、さらには型内発泡成形性に優れた予備発泡粒子を得ることができることを見出し本発明を完成させたものである。

【0010】すなわち、本発明は芳香族ポリエステル系樹脂をノズル金型を使用して押出発泡して得たストランド状発泡体を切断することによって得られた、嵩密度が0.08～0.15 g/cm³、粒子の最大直径が1.0～2.4 mm、押出方向の気泡径を押出方向と垂直方向の気泡径で除した値が3.0～6.0であり、かつ粒子の長さを最大直径で除した値が1.2～1.6である一次発泡粒子に、加圧気体を含浸した後、温度55～90℃に加熱して再発泡して得られた、嵩密度が0.02～0.06 g/cm³でかつ粒子の長さを最大直径で除した値が0.7～1.2である型内発泡成形用芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子であることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】（一次発泡粒子）本発明で使用する芳香族ポリエステル系樹脂としては、従来公知の種々の芳香族ポリエステル系樹脂がいずれも使用可能である。ただし、従来の芳香族ポリエステル系樹脂は、先に述べたように加熱によって結晶化しやすい。すなわち、結晶化の速度が速いために、発泡成形時に発泡融着性の低下を招く恐れがあるので、本発明においては、芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子として、結晶化速度が抑制されたものを使用するのが好ましい。具体的には結晶化ピーク温度が130～180℃の一次発泡粒子を使用するのが好ましい。その中でも、結晶化ピーク温度が132～175℃、さらには135～170℃程度であるのがさらに好ましい。上記結晶化ピーク温度は、示差走査熱量計（DSC）を使用して、日本工業規格JISK7121所載の測定方法に準じて測定される。具体的には、測定試料として所定量の芳香族ポリエステル系樹脂をDSCの測定容器に充填し、10℃/分の昇温速度で昇温しながら、上記結晶化ピーク温度が測定される。

【0012】芳香族ポリエステル系樹脂の結晶化ピーク温度を130～180℃とするためには、当該芳香族ポリエステル系樹脂を構成するジカルボン酸、およびジオールの組成を変更して樹脂の分子構造をモディファイすればよい。この結晶化ピーク温度を調整することができる、ジカルボン酸、ジオールとしては、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物などが挙げられる。例えば、ジカルボン酸としてイソフタル酸、あるいはジオールとして1,4-シクロヘキサジメタノール、またはこの両者を併用する場合には、上記イソフタル酸から誘導されるユニット（以下IPAユニットと称す）および/または1,4-シクロヘキサジメタノールから誘導されるユニット（以下CHDMユニットと称す）の、芳香族ポリエステル系樹脂中での含有割合、両者を併用する場合はその合計の含有割合を0.5～10重量%の範囲に調製する。

【0013】イソフタル酸、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物とともに芳香族ポリエステル系樹脂を構成する他の成分のうちジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸やフタル酸などが挙げられる。またジオール成分としては、たとえばエチレングリコール、 α -ブチレングリコール（1,2-ブタンジオール）、 β -ブチレングリコール（1,3-ブタンジオール）、テトラメチレングリコール（1,4-ブタンジオール）、2,3-ブチレングリコール（2,3-ブタンジオール）、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。

【0014】また、芳香族ポリエステル系樹脂の原料に

は、上記の各成分に加えて、たとえば酸成分として、トリメリット酸などのトリカルボン酸、ピロメリット酸などのテトラカルボン酸などの、三価以上の多価カルボン酸やその無水物、あるいはアルコール成分として、グリセリンなどのトリオール、ペンタエリスリトールなどのテトラオールなどの、三価以上の多価アルコールなどを、前述した、芳香族ポリエステル系樹脂の結晶性や結晶化の速度などに影響を及ぼさない範囲で少量、含有させてもよい。本発明で使用する芳香族ポリエステル系樹脂は、使用済みのペットボトルなどから回収、再生した材料などを使用することもでき、回収・再資源化した芳香族ポリエステル系樹脂の使用は資源の有効な再利用化とゴミの減量化、ならびに予備発泡粒子の低コスト化を図ることが可能となるという利点もある。

【0015】芳香族ポリエステル系樹脂を高圧溶融下、発泡剤と混合して一次発泡粒子を製造する方法は、押出機を用いた押出发泡法が好ましい。使用できる押出機は特に限定されず、単軸押出機、二軸押出機などが使用でき、さらにはこれらを連結したタンデム型であっても良いが、十分な溶融、混合能力を有する押出機が好ましい。押出機の口金としては、ノズル金型を使用する必要があるが、特に複数のノズルが配置されたマルチノズル口金を使用することが好ましい。押出发泡させて得た発泡体を冷却する方法としては、空冷や水冷のほか、温度調整された冷却装置に接触させるなど、いろいろな方法を用いることができる。また、発泡体の冷却はできる限り速やかに行い、予備発泡粒子の結晶化が過度に進行するのを抑制することが重要である。このようにして製造されたストランド形状の発泡体をベレタイザーなどを用いて、粒子の長さを粒子の最大直径で除した値が1.2～1.6となるように切断する必要がある。

【0016】ノズル金型より押出されたストランド状発泡体は、専用の引き取り装置あるいはベレタイザーの引き取り装置により引き取られる。その際、ストランド状発泡体を押出方向に延伸がかかるように引き取ることが好ましい。その延伸の程度は一次発泡粒子の気泡形状を測定し調整する。具体的には、押出方向の気泡径を押出と垂直方向の気泡径の3.0～6.0倍、好ましくは3.2～5.7倍、さらに好ましくは3.4～5.4倍となるように調整する。このように押出方向に特定範囲の延伸をかけることで、後述するその後の再発泡によって、発泡倍率を高め、より丸みを帯びた、ひいては型内発泡成形機への充填性に優れた予備発泡粒子を得ることができる。ただし、流れ方向の気泡径／垂直方向の気泡径の比が6.0を超えると、連続気泡率が大きくなり再発泡性が悪くなるので好ましくない。

【0017】また、一次発泡粒子の最大直径は1.0～2.4mm、好ましくは1.2～2.3mm、さらに好ましくは1.4～2.2mmである。一次発泡粒子の最大直径が2.4mmより大きいと、再発泡予備発泡粒子

の丸みを帯びる程度が少なくなるため、箱型形状等の複雑な形状を有する発泡成形体の成形時に成形型の細部まで、均一に予備発泡粒子を充填することが困難となることがあり、この場合には良好な型内発泡成形が得られなくなる。また、一次発泡粒子の最大直径が1.0mmより小さいと一次発泡粒子の連続気泡率が高くなり、二回発泡性が悪くなるので好ましくない。一次発泡粒子は前記の理由から押出方向に対して延伸をかけるが、その粒子の大きさを発泡粒子の長さ／最大直径の比が1.2～1.6となるように調整することで、再発泡した後の予備発泡粒子の長さ／最大直径のバランスが良くなり、充填性に優れた予備発泡粒子とすることができる。

【0018】一次発泡粒子の嵩密度は0.08～0.15g/cm³の範囲である必要があり、このような密度を有する一次発泡粒子は再発泡性が良く、より低密度の予備発泡粒子を効率よくつくることができる。また、再発泡性の良い一次発泡粒子は、より丸みを帯びた予備発泡粒子を得ることができる。また、一次発泡粒子の嵩密度は上記範囲の中でも0.085～0.145g/cm³、さらに0.090～0.140g/cm³であることが好ましい。

【0019】一次発泡粒子の再発泡性をより向上させるためには、一次発泡粒子の連続気泡率を5～35%とすることが好ましい。一次発泡粒子の連続気泡率は、押出发泡する際に樹脂の溶融張力や、ノズルダイから押し出す際のせん断速度を調整する方法によってコントロールできる。せん断速度が5,000sec⁻¹で押し出された発泡ストランドは表皮の状態が滑らかで、型内発泡成形時の融着性や型内発泡成形体の機械的物性に好影響を与える。ただし、せん断速度があまりに速すぎると、溶融樹脂に溶融フラクチャーが生じるとともにノズル内の溶融樹脂の溶融粘度が低下することにより、連続気泡率を高くしてしまうため好ましくない。連続気泡率を前記の好適な範囲にするには、せん断速度を5,000～20,000sec⁻¹、好ましくは7,000～18,000sec⁻¹、更に好ましくは9,000～16,000sec⁻¹に調整するのがよい。

【0020】このように高せん断でストランド状に押出发泡する際には、芳香族ポリエステル系樹脂の溶融張力を約0.7～3g程度とするのが最も好適である。なお、芳香族ポリエステル系樹脂の溶融張力は0.9～2.5g程度がより好ましく、1.0～2.0g程度がさらに好ましい。芳香族ポリエステル系樹脂の溶融張力を上記の範囲に調整するには、溶融張力改質剤を添加する方法を採用できる。この溶融張力改質剤としては、グリシジルフタレートのようなエポキシ化合物、ピロメリット酸二無水物のような酸無水物、炭酸ナトリウムのような1a、2a族の金属化合物、炭酸エステル化合物などを単体で、もしくは二種以上混合して使用することができる。溶融張力改質剤の添加量は、使用する改質剤の

種類などによつても異なるが概ね、芳香族ポリエステル系樹脂100重量部に対して0.05~1.0重量部程度、好ましくは0.06~0.5重量部、特に好ましくは0.07~0.3重量部程度である。溶融張力改質剤をこの範囲で添加することによって、芳香族ポリエステル系樹脂の溶融張力を前記の範囲に調整できる。

【0021】芳香族ポリエステル系樹脂と溶融張力改質剤とは、この両者をあらかじめ所定の割合で溶融、混練して、溶融張力を前記所定の範囲に調整しておいたものを製造原料として、押出機に投入してもよい。また、予備発泡粒子の製造状態を確認しながらその溶融張力を微調整できることから、上記両者をあらかじめ溶融、混練せずに別々に、押出機に投入してもよい。また、押出発泡するに際して、いろいろな添加剤を添加することができる。添加剤は、発泡剤の他、たとえば気泡調整剤、難燃剤（ただしハロゲンなどを含まないものが好ましい）、帯電防止剤、着色剤などを挙げることができる。

【0022】本発明で使用する発泡剤としては、大別すると、芳香族ポリエステル系樹脂の軟化点以上の温度で分解してガスを発生する化学発泡剤、さらには物理発泡剤や不活性な気体等を使用することができる。化学発泡剤としては、たとえばアゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラゾルジカルボンアミド、重炭酸ナトリウムなどが挙げられる。また、物理発泡剤としては、たとえばプロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ヘキサンのような飽和脂肪族炭化水素、塩化メチル、フロン（登録商標）のようなハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテルのようなエーテル化合物などが挙げられる。不活性な気体としては、たとえば二酸化炭素、窒素などを挙げることができる。これらの中で、押出発泡時の発泡性、環境への影響、取り扱い性等を考慮すると、飽和脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、二酸化炭素を使用するのが好ましい。

【0023】さらに、一次発泡粒子に使用する樹脂に、芳香族ポリエステル系樹脂の結晶性や結晶化の速度に大きな影響を及ぼさない範囲で、たとえばポリプロピレン系樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系などの芳香族エラストマー、ポリカーボネート、アイオノマーなどを添加することができる。

【0024】（予備発泡粒子）本発明の型内発泡成形用芳香族ポリエステル系樹脂予備発泡粒子は、上記した特定の一次発泡粒子に、加圧気体を含浸した後、温度55~90℃に加熱して再発泡して得られる。具体的には、一次発泡粒子を密閉容器に入れ、炭酸ガス、窒素、ヘリウム等の常温常圧において気体である無機ガスを単独、またはこれらの混合物を使用してゲージ圧0.1~10MPaに加圧してこれらのガスを含浸させるのが好ましい。ただし、ガス中には予備発泡粒子の製造に影響

のない範囲でごく少量の有機ガスを含んでも良い。

【0025】含浸させる圧力が0.1MPa未満では、上記したようなガスを良好に含浸させるのに長時間必要であり、生産性の面でも好ましくないからである。一方、圧力がゲージ圧で10MPaを越えても、それ以上の含浸効果が得られないからである。なお、含浸させる圧力は、上記各特性のバランスなどに配慮して、ガスを一次発泡粒子により効率的かつ良好に含浸させることを考慮すると、上記の範囲でもとくに0.2~7MPaであるのが好ましいが、0.2~1MPaで含浸すると比較的簡易な構造の含浸設備を用いることができるため、安価で量産規模の含浸設備をつくることができるためより好ましい。また含浸時間は、使用するガスの種類にもよるが、およそ15分間~48時間程度、とくに30分間~24時間程度、なかんずく1~12時間程度であるのが好ましい。含浸時間が上記の範囲未満では、一次発泡粒子に十分な再発泡性を付与できない恐れがあり、逆に上記の範囲を超えてもそれ以上の含浸効果が得られないだけでなく、前記のように生産性の面からも好ましくない。

【0026】つぎに、上記の含浸工程でガスを含浸させた一次発泡粒子を、加熱温度55~90℃で加熱して再発泡させる。加熱時間は12分以下であることが好ましい。加熱温度は、かかる再発泡工程を行う設備として、たとえば再発泡槽を備えたバッチ式の設備を使用する場合、当該再発泡槽の高さの50%より下の位置で測定した温度でもって表すこととする。再発泡工程における加熱の条件が上記の範囲に限定されるのは、以下の理由による。すなわち加熱温度が55℃未満では再発泡の速度が遅すぎて、目的とする発泡倍率に到達する前に、含浸させたガスが散逸してしまうため、結果的に、目的とする発泡倍率を有する予備発泡粒子が得られない。一方、加熱温度が90℃を越えた場合には粒子同士が着合しやすくなるため、生産性の低下などを引き起こす。

【0027】また、加熱時間が12分を越えた場合には、発泡粒子の結晶化度が過度に高くなる上、熱によって予備発泡粒子表面のセルの破壊、表面の荒れなどを生じるために、型内発泡成形時の粒子の融着性が低下して成形性が悪化するため好ましくない。なお、上記各特性のバランスなどを考慮して、良好な予備発泡粒子、および発泡成形体を得るために、加熱温度は、上記の範囲でも特に60~80℃程度であるのが好ましい。また加熱時間は、10分以下であるのが好ましい。このような加熱、再発泡させるための加熱媒体として、熱風、温水、水蒸気、加熱オイル、加熱ガスなどが挙げることができるが、加熱、再発泡後の発泡粒子の取り扱い性のよさや、再発泡の効率などを考慮すると、乾燥熱風、または水蒸気を含む加熱媒体が好適である。中でも水蒸気を含む加熱媒体、特に水蒸気と無機ガスとの混合体で、その体積比10/90~50/50の混合割合のものが加熱

媒体として好適に使用される。水蒸気を含む加熱媒体を使用すると、乾燥熱風を使用する場合に比べて再発泡の時間を短縮できるために、一次発泡粒子中に含浸させたガスの散逸をより効果的に防止して、前述した熟成期間をさらに短縮し、かつ後述する再発泡倍率を向上できるという利点がある。しかも、水蒸気を含む加熱媒体による再発泡には、従来のポリスチレンの予備発泡粒子を再発泡させるための設備をそのまま利用できる、生産面でも有利である。

【0028】本発明では、含浸および再発泡の工程を2回以上繰り返して行っても良いのはもちろんである。目的とする発泡成形体の発泡倍率や品質などによっては、これらの工程を2回以上、繰り返すことも積極的に採用される。かくして製造される予備発泡粒子の嵩密度は、 $0.02 \sim 0.06 \text{ g/cm}^3$ で、かつ粒子の長さを最大直径で除した値が $0.7 \sim 1.2$ である。嵩密度は、 $0.023 \sim 0.055 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、さらに $0.025 \sim 0.050 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。また、予備発泡粒子はより細かな部分への充填性を考慮すると、最大直径及び長さのいずれもが 4.5 mm 以下であることが好ましい。このような特定の嵩密度の予備発泡粒子は、軽量で断熱性、緩衝性に極めて優れた型内発泡成形体を提供することができる。

【0029】また、良好な型内発泡成形体を得るためには、予備発泡粒子の連続気泡率を $5 \sim 35\%$ に調整することが好ましい。予備発泡粒子の連続気泡率が 35% を

超えた場合には型内発泡成形時の発泡性が低くなりやすく、一方、連続気泡率が 5% 以下では、型出し時の型内発泡成形体の収縮が大きくなり易くなるので好ましくない。これに対し、連続気泡率が $5 \sim 35\%$ の範囲内である予備発泡粒子は、型内発泡成形時に予備発泡粒子の発泡性、融着性に特に優れ、得られた成形体の収縮も少なくすることができる。連続気泡率は上記範囲の中でも特に $7 \sim 30\%$ の範囲が好ましい。

【0030】予備発泡粒子の結晶化度は $1 \sim 8\%$ が好ましい。結晶化度が 8% を超えると、加熱膨張させ発泡成形する際に二次発泡力が弱くなるとともに、予備発泡粒子同士の融着性が十分でないために、機械的強度の弱い発泡成形体となってしまうおそれがある。また結晶化度が 1% より低くなると、予備発泡粒子をつくる際に、まだ余熱をもっている予備発泡粒子同士が合着しやすくなって好ましくない。なお予備発泡粒子の結晶化度は、上記の範囲内でもとくに $1 \sim 7\%$ 程度であるのが好ましく、 $1 \sim 6\%$ 程度であるのがさらに好ましい。結晶化度(%)は、先に述べた結晶化ピーク温度の測定と同様に、示差走査熱量計(DSC)を使用して、日本工業規格JIS K7121所載の測定方法に準じて測定した冷結晶化熱量と、融解熱量とから、次式によって求められる。

【0031】

【数1】

$$\text{結晶化度}(\%) = \frac{\text{モルあたりの融解熱量} - \text{モルあたりの冷結晶化熱量}}{\text{完全結晶PETのモルあたりの融解熱量}} \times 100$$

【0032】なお式中の、完全結晶PETのモルあたりの融解熱量は、高分子データハンドブック〔培風館発行〕の記載から 26.9 kJ とする。具体的には、測定試料として所定量の予備発泡粒子をDSCの測定容器に充填して、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温しながら冷結晶化熱量と融解熱量とを測定し、その測定結果から、上記式に基づいて予備発泡粒子の結晶化度が求められる。

【0033】〈型内発泡成形体〉上記予備発泡粒子を用いて発泡成形体を製造する方法としては、閉鎖しうが密閉し得ない金型内に予備発泡粒子を充填し、さらに加熱媒体としてスチームを導入して型内発泡成形する方法が好ましい。このときの加熱媒体としては、スチーム以外にも熱風やオイルなどを使用することができるが、効率的に成形を行う上ではスチームが最も有効である。成形した型内発泡成形体は、金型内で冷却した後取り出せばよい。スチームで型内発泡成形する場合には、予備発泡粒子を金型内へ充てんした後、まず低圧(たとえば 0.02 MPa 程度:以下すべてゲージ圧)で一定時間、スチームを内へ吹き込んで、粒子間のエアを外部へ排出する。ついで、吹き込むスチームの圧を昇圧(たとえば 0.06 MPa 程度)して、予備発泡粒子を型内発泡させるとともに粒子同士を融着せしめて成形体とす

るのが一般的な方法である。

【0034】また、予備発泡粒子をあらかじめ密閉容器に入れて、炭酸ガス、窒素、ヘリウム等の不活性ガスを圧入した後、発泡成形に使用する直前まで、圧入したガスの雰囲気下に保持することで、予備発泡粒子の、金型内での型内発泡成形時の膨張力をより大きくして、良好な発泡成形体を得ることもできる。また、発泡成形体の融着率は 40% 以上であることが好ましい。また、特に耐熱性が求められる用途に使用する際には、その結晶化度を 15% 以上とすることが好ましく、 20% 以上とすることがさらに好ましい。

【0035】以上詳述したように本発明は、より丸みを帯びた形状を有し、型内発泡成形機への充填性を向上させた、さらには型内発泡成形性に優れた予備発泡粒子を使用するので、充填不良による外觀不良品の発生頻度が低く効率的に型内発泡成形体を製造することができる。また、上記した発泡成形体は、たとえば前述した各種の用途に使用した後に、回収したものを切断または粉砕することによって、予備発泡粒子として再利用することが可能である。使用済みの発泡成形体をこのように再利用することにより、資源の有効な再利用化とゴミの減量化に貢献できるとともに、発泡成形体の低コスト化を図る

こともできる。

【0036】

【実施例】以下、実施例、比較例をあげて、この発明の優れている点を具体的に説明する。なお、下記の各測定はいずれも、日本工業規格JIS K7100「プラスチックの状態調節および試験場所の標準状態」に準拠した、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の測定環境下で行った。予備発泡体の結晶化ピーク温度、および結晶化度は、いずれも前述したように日本工業規格JIS K7121所載の測定方法に準じて測定した結果より求めた。また芳香族ポリエステル系樹脂におけるイソフタル酸および/またはシクロヘキサジメタノールの含有割合、嵩密度、溶解張力、連続気泡率、気泡径比、充填性評価、外観評価は、それぞれ下記の方法で測定した。

【0037】(IPAユニットの含有割合の測定) 試料約100mgを耐圧テフロン(登録商標)容器中に秤量後、和光純薬工業社製の吸光分析用ジメチルスルホキシド10mlと、5N水酸化ナトリウム-メタノール溶液6mlとを加えたのち、上記耐圧テフロン容器をSUS製の耐圧加熱容器に入れて確実に密閉後、 100°C で15時間加熱した。つぎに、加熱後の耐圧加熱容器を室温冷却し、完全に冷却した状態で、耐圧テフロン容器を取り出し、内容物を200mlビーカーに移して150ml程度まで蒸留水を加えた。つぎに、内容物が完全に溶解したことを確認後、塩酸にてpH6.5~7.5に中和し、中和後200mlまでメスアップしたものをさらに蒸留水で10倍に希釈して試料溶液とした。

【0038】つぎにこの試料溶液と、イソフタル酸標準溶液とを用いて、高速液体クロマトグラフ(HPLC)装置にて下記の条件で測定を行った。イソフタル酸標準溶液としては、東京化成工業社製のイソフタル酸試薬を蒸留水で溶解したものを使用した。

装置: Waters HPLC LC-module 1
カラム: GL社製 Inertsil ODS-2 5 μm (4.6 \times 250)

カラム温度: 常温

ポンプ温度: 常温

移動相: 0.1%リン酸/アセトニトリル=80/20

流速: 0.5ml/min

分析時間: 50分

注入量: 50 μl

検出波長: 210nm

つぎに、標準溶液から得たイソフタル酸のピーク面積をX軸に、濃度をY軸にとって検量線を作成し、得られた検量線を使用して、試料溶液中のイソフタル酸濃度($\mu\text{g}/\text{ml}$)を算出した。そして上記濃度から、次式を使用して芳香族ポリエステル系樹脂中のIPAユニットの含有割合(重量%)を計算した。

【0039】

【数2】

$$\text{IPAユニットの含有割合(重量\%)} = \frac{\text{イソフタル酸の濃度}(\mu\text{g}/\text{ml})}{\text{試料重量}(\text{mg})} \times 159.05$$

【0040】(CHDMユニット含有割合の測定) 試料約100mgを耐圧テフロン容器中に秤量後、和光純薬工業社製の吸光分析用ジメチルスルホキシド10mlと、5N水酸化ナトリウム-メタノール溶液6mlとを加えたのち、上記耐圧テフロン容器をSUS製の耐圧加熱容器に入れて確実に密閉後、 100°C で15時間加熱した。つぎに、加熱後の耐圧加熱容器を室温冷却し、完全に冷却した状態で、耐圧テフロン容器を取り出し、内容物を100mlビーカーに移して70ml程度まで特級試薬メタノールを加えた。つぎに、内容物が完全に溶解したことを確認後、塩酸にてpH6.5~7.5に中和し、中和後100mlまでメスアップしたものを特級試薬アセトンで10倍に希釈して試料溶液とした。

【0041】この試料溶液と、シクロヘキサジメタノール標準溶液とを、それぞれ別個に10ml遠沈管中に採取し、遠心分離しながら溶媒を蒸発乾固させたのち、東京化成工業社製のTMS化剤0.2mlを加えて 60°C で1時間、加熱した。そして加熱後の液を、ガスクロマトグラフ(GC)装置を用いて、下記の条件で測定した。

装置: Perkin Elmer GC Auto System

カラム: DB-5 (0.25mm ϕ \times 30m \times 0.25 μm)

オープン温度: 100°C (2分間) \sim R1 \sim 200°C \sim R2 \sim 320°C (5分間)

昇温速度: R1 = $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、R2 = $40^\circ\text{C}/\text{分}$

分析時間: 20分間

注入温度: 300°C

検出器: FID (300°C)

ガス圧力: 18psi

つぎに、標準溶液から得たシクロヘキサジメタノールのTMS化物のピーク面積をX軸に、濃度をY軸にとって検量線を作成し、得られた検量線を使用して、試料溶液中のシクロヘキサジメタノールの濃度($\mu\text{g}/\text{ml}$)を算出した。そして上記濃度から、次式を使用して芳香族ポリエステル系樹脂中のCHDMユニットの含有割合(重量%)を計算した。

【0042】

【数3】

$$\text{CHDMユニットの含有割合(重量\%)} = \frac{1,4\text{-シクロヘキサジメタノールの濃度}(\mu\text{g}/\text{ml})}{\text{試料重量}(\text{mg})} \times 98.62$$

【0043】(嵩密度の測定) 日本工業規格JIS K 8767に所載の方法に準拠して、次式により、予備発泡粒子の嵩密度(g/cm^3)を求めた。

【0044】

【数4】

$$\text{予備発泡粒子の密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{予備発泡粒子の重量 (g)}}{\text{予備発泡粒子の真体積 (cm}^3\text{)}}$$

【0045】(溶融張力の測定) 溶融張力は、押出機において予備発泡粒子をつくる条件をそのまま維持しつつ、発泡剤の注入を止めた条件で非発泡のペレットを作製し、そのペレットについて測定した。また非発泡ペレットは測定前に110℃の真空乾燥機に入れ、24時間減圧乾燥し、非発泡ペレットの含有水分を除去した。

装置：キャピログラフ PMD-C (株) 東洋精機製作所)

温度：270℃

予熱時間：5分

キャピラリー形状：(直径) 1.0mm、(長さ) 20mm、(流入角度) 90度

押出速度：30mm/min (剪断速度 364.8 sec⁻¹)

引取速度：100m/min

【0046】(連続気泡率の測定) 下記(1)～(3)の各試験を行って、予備発泡粒子の連続気泡率(%)を求めた。

(1) 予備発泡粒子の重量および体積測定

空気比較式比重計(東京サイエンス社製1000型)の試料カップ^{*}に約80%程度入る予備発泡粒子の重量をあらかじめ測定した〔予備発泡粒子重量A(g)〕。つぎに予備発泡粒子をカップ^{*}に入れ、そのカップ^{*}を上記の比重計にセットし、1-1/2-1気圧法によって体積を測定した〔予備発泡粒子の体積B(cm³)〕。

【0047】(2) 予備発泡粒子の見かけ体積測定
電子天秤(大和製衡社製 HB3000)の計量皿を取り外して、その取り付け金具に金網製の容器を吊した状態で、上記容器を水中に浸漬して、水中での容器の重量を測定した〔水中での容器重量C(g)〕。つぎに同容器に上記(1)で測定した予備発泡粒子の全量を入れ、同様にして水中に浸漬した状態で、容器と予備発泡粒子の合計の重量を測定した〔水中での合計重量D(g)〕。そして次式により、予備発泡粒子の見かけ体積E(cm³)を求めた。なお水1gは体積1cm³として換算した。

$$E = A + (C - D)$$

(3) 連続気泡率

上記(1)(2)の結果から、次式により連続気泡率〔%〕を求めた。

【0048】

【数5】

$$\text{連続気泡率 (\%)} = \frac{(E - B)}{E} \times 100$$

【0049】(気泡径比の測定)

①気泡径

一次発泡粒子を押出方向に平行となる面で半分に分割し、その切断した面を電子顕微鏡にて撮影し、撮影した断面を二分するように押出方向に平行な直線と、この直線に垂直な直線とを引く(なお、直線は一次発泡粒子を切断した断面の端から端まで引く)。次にそれぞれ引かれた直線からASTM D2842-69に準拠して、それぞれの方向の直線上にある気泡の平均直径を測定する。この作業を10個の発泡粒子に対しておこない、押出方向および、押出方向と垂直な方向の気泡径を求めた。

②気泡径比

得られた値から次式により気泡径比を求めた。

【0050】

【数6】

押出方向の気泡径

$$\text{気泡径比} = \frac{\text{押出方向の気泡径}}{\text{押出方向に対し垂直な方向の気泡径}}$$

【0051】(充填性の評価) 図1に示す、勘合用リブを有するコンテナ容器成形用型を装着した型内発泡成形機を使用して成形を行った。金型への予備発泡粒子の充填は輸送ホース(内径φ25mm)により、エア圧：0.05MPaにて自動的に充填した。成形型への発泡粒子充填口(孔径φ20mm)は成形体底部両短辺の中心を結ぶ線上に外側から90mm内側へ入った位置に相当する凹金型に二カ所設けた。この型内発泡成形機を用いて連続して3回、型内発泡成形を行った。予備発泡粒子の充填不良に起因する成形品のへこみの有無を目視にて確認し、下記の基準で評価した。

すべての成形品にへこみが全くない(○)

1～2個の充填不良に起因するへこみがある(△)

3個以上充填不良に起因するへこみがある(×)

(外観の評価) 型内発泡成形体の外観を目視にて観察して、荒れやシワ及び収縮などのないものを良好(○)、荒れやシワ、収縮などが見られたものを不良(×)として評価した。

【0052】(実施例1) 芳香族ポリエステル系樹脂としてペットボトルを回収して得たリサイクルペット樹脂〔イソフタル酸の含有割合：0重量%、1,4-シクロヘキサジメタノールの含有割合：0重量%、IV値：0.67〕75重量部と、エチレングリコールとイソフタル酸及びテレフタル酸とを重縮合反応させて合成された芳香族ポリエステル系樹脂〔イソフタル酸の含有割合：5.8重量%、1,4-シクロヘキサジメタノールの含有割合：0重量%、IV値：0.72〕25重量部と、ポリ四弗化エチレン樹脂2%含有ポリエチレンテレフタレート樹脂マスターバッチ1重量部と、改質剤としてのピロメリット酸二無水物0.22重量部と、改質助剤としての炭酸ナトリウム0.03重量部とを押出機

(口径: 65mm、L/D比: 35) に投入し、バレル温度 270~290℃ の条件で溶融、混合しながら、バレルの途中に接続した圧入管から、発泡剤としてイソブタンを混合物に対して 1.1 重量部の割合で圧入した。次に、溶融状態の混合物を、バレルの先端に接続したマルチノズル金型(直線上に、孔径 0.7mm のノズルが 21 個、配列されたもの)の、各ノズルを通して押し出して(せん断速度: 15065 sec^{-1}) 発泡させた後、ベレタイザーの引き取り装置により 62.8 m/min の速度でストランドに延伸がかかるように引き取り、冷却水槽で冷却した。冷却されたストランド状発泡体を十分に水切りしたのち、ベレタイザーを用いて略円柱状の粒子に切断して芳香族ポリエステル系樹脂一次発泡粒子を製造した。

【0053】得られた一次発泡粒子の嵩密度は 0.13 g/cm^3 、粒子サイズは最大直径 2.15mm、長さは 3.10mm、(長さ/最大直径)は 1.44 であり、気泡径比は 4.0、連続気泡率は 16.3%、結晶化ピーク温度は 135.2℃、結晶化度は 4.8%であった。また、一次発泡粒子を形成する樹脂の熔融張力は 1.33 g であった。次いで、この一次発泡粒子を耐圧密閉容器に入れ、炭酸ガスを 0.5MPa の圧力で圧入して 2 時間保持したのち、密閉容器から取り出し、攪拌羽根のついた再発泡装置中で乾燥熱風(熱風吹き出し温度 70℃)を加熱媒体として、加熱時間 3 分の条件で加熱し、再発泡させて予備発泡粒子を得た。得られた予備発泡粒子の嵩密度は 0.046 g/cm^3 、最大直径は 3.45mm、長さは 3.35mm、(長さ/最大直径)は 0.97、連続気泡率は 13.8%、結晶化度は 5.1%であった。また、形状は丸みを帯びており球形に近い予備発泡粒子であった。

【0054】この予備発泡粒子を大気中で 7 日間熟成させたのち、型内成形機を用いて、図 1 に示す形状のコンテナ容器(外寸法: 縦 300mm、横 400mm、高さ 160mm、上部の勘合部高さ 10mm、厚み 10mm)を製造するための金型に自動充填して型締めし、この型内にゲージ圧 0.02MPa のスチームを 10 秒間、ついでゲージ圧 0.06MPa のスチームを 30 秒間、導入して予備発泡粒子を加熱膨張させると同時に融着させて型内発泡成形し、さらにこの状態で 120 秒間保熱したのち水冷して型内発泡成形体を製造した。得られた型内発泡成形体はすべて隅々まで発泡粒子が均等に充填されており、融着性及び外観の良好な型内発泡成形体を得られた。

【0055】(実施例 2) バレルの先端に接続したマルチノズル金型の形状を直線上に、孔径 0.8mm のノズルが 21 個配列されたものに変更し(せん断速度: 10970 sec^{-1})、各ノズルを通して押出されたストランド状発泡体を 46.8 m/min の引き取り速度でストランドに延伸がかかるように引き取ったこと以外は

実施例 1 と同様にして一次発泡粒子を製造した。得られた一次発泡粒子の嵩密度は 0.13 g/cm^3 、粒子サイズは最大直径 2.40mm、長さは 3.00mm、(長さ/最大直径)は 1.25 であり、気泡径比は 3.6、連続気泡率は 11.3%、結晶化ピーク温度は 135.2℃、結晶化度は 4.8%であった。また、一次発泡粒子を形成する樹脂の熔融張力は 1.33 g であった。

【0056】次いで、再発泡して得た予備発泡粒子の嵩密度は 0.047 g/cm^3 、最大直径は 4.25mm、長さは 3.25mm、(長さ/最大直径)は 0.76、連続気泡率は 10.4%、結晶化度は 5.0%であった。また、形状は丸みを帯びており球形に近い予備発泡粒子であった。実施例 1 と同様の方法により型内発泡成形体を製造した。得られた型内発泡成形体はすべて隅々まで発泡粒子が均等に充填されており、融着性及び外観の良好な型内発泡成形体を得られた。

【0057】(実施例 3) 芳香族ポリエステル系樹脂として、エチレングリコールおよび 1,4-シクロヘキサジメタノールと、テレフタル酸とを重縮合反応させて合成されたもの〔イソフタル酸の含有割合: 0 重量%、1,4-シクロヘキサジメタノールの含有割合: 2.6 重量%、IV 値: 0.8〕100 重量部を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、一次発泡粒子を製造した。得られた一次発泡粒子の嵩密度は 0.14 g/cm^3 、粒子サイズは最大直径 2.15mm、長さは 3.10mm、(長さ/最大直径)は 1.44 であり、気泡径比は 4.0、連続気泡率 16.6%、結晶化ピーク温度: 136.8℃、結晶化度は 3.2%であった。また、一次発泡粒子を形成する樹脂の熔融張力は 1.21 g であった。

【0058】次いで、再発泡して得た予備発泡粒子の嵩密度は 0.050 g/cm^3 、最大直径は 3.40mm、長さは 3.30mm、(長さ/最大直径)は 0.99、連続気泡率は 13.6%、結晶化度は 3.8%であった。また、形状は丸みを帯びており球形に近い予備発泡粒子であった。ついで、実施例 1 と同様の方法により型内発泡成形体を製造した。得られた型内発泡成形体はすべて隅々まで発泡粒子が均等に充填されており、融着性及び外観の良好な型内発泡成形体を得られた。

【0059】(実施例 4) 各ノズルを通して押出されたストランド状発泡体を 76.46 m/min の引き取り速度でストランドに延伸がかかるように引き取ったこと以外は実施例 1 と同様にして一次発泡粒子を製造した。得られた一次発泡粒子の嵩密度は 0.13 g/cm^3 、粒子サイズは最大直径 1.90mm、長さは 2.80mm、(長さ/最大直径)は 1.47 であり、気泡径比 5.2、連続気泡率 22.9%、結晶化ピーク温度は 135.2℃、結晶化度は 4.8%であった。また、一次発泡粒子を形成する樹脂の熔融張力は 1.33 g であっ

た。

【0060】次いで、再発泡して得た予備発泡粒子の嵩密度は 0.054 g/cm^3 、最大直径 2.75 mm 、長さ 2.70 mm 、(長さ/最大直径)は 0.98 、連続気泡率は 19.4% 、結晶化度は 5.2% であった。また、形状は丸みを帯びており球形に近い予備発泡粒子であった。ついで、実施例1と同様の方法により型内発泡成形体を製造した。得られた型内発泡成形体はすべて隅々まで発泡粒子が均等に充填されており、融着性及び外觀の良好な成形体が得られた。

【0061】(比較例1)一次発泡粒子の切断長さを 4.00 mm にした以外は実施例1と同様にして一次発泡粒子を製造した。得られた一次発泡粒子の嵩密度は 0.13 g/cm^3 、粒子サイズは最大直径 2.15 mm 、長さは 4.00 mm 、(長さ/最大直径)は 1.86 であり、気泡径比 4.0 、連続気泡率 13.2% 、結晶化ピーク温度は 135.2°C 、結晶化度は 4.8% であった。また、一次発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.33 g であった。

【0062】次いで、再発泡して得た予備発泡粒子の嵩密度は 0.046 g/cm^3 、最大直径は 3.45 mm 、長さは 4.32 mm 、(長さ/最大直径)は 1.25 、連続気泡率は 12.3% 、結晶化度は 5.2% であり、長さ方向に大きい角張った形状の予備発泡粒子であった。ついで、実施例1と同様の方法により型内発泡成形体を製造した。得られた型内発泡成形体はすべてリブ部の充填性が悪くへこみがあり、その箇所には収縮も起こっており外觀が悪かった。

【0063】(比較例2)実施例2において、各ノズルを通して押出されたストランド状発泡体の引き取り速度を 41.6 m/min とし、一次発泡粒子の最大直径を 2.70 mm 、切断長さを 3.40 mm となるようにしたこと以外は実施例2と同様にして一次発泡粒子を製造した。得られた一次発泡粒子の嵩密度は 0.13 g/cm^3 、粒子サイズは最大直径 2.70 mm 、長さ 3.40 mm 、(長さ/最大直径)は 1.26 であり、気泡径比 3.5 、連続気泡率 12.3% 、結晶化ピーク温度は 135.3°C 、結晶化度は 4.8% であった。また、予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.33 g であった。

【0064】次いで、再発泡して得た予備発泡粒子の嵩密度は 0.056 g/cm^3 、最大直径は 4.75 mm 、長さは 3.45 mm 、(長さ/最大直径)は 0.72 、連続気泡率は 10.9% 、結晶化度は 5.3% であり、丸みは帯びているが、粒子径の大きい予備発泡粒子であった。ついで、実施例1と同様の方法により型内発泡成形体を製造した。得られた型内発泡成形体はすべてリブ部の充填性が悪くへこみがあり、その箇所には収縮も起こっており外觀が悪かった。

【0065】(比較例3)一次発泡粒子の切断長さを

2.15 mm にした以外は実施例1と同様にして一次発泡粒子を製造した。得られた一次発泡粒子の嵩密度は 0.13 g/cm^3 、粒子サイズは最大直径 2.15 mm 、長さは 2.15 mm 、(長さ/最大直径)は 1.00 であり、気泡径比 4.0 、連続気泡率 25.7% 、結晶化ピーク温度は 135.1°C 、結晶化度は 4.8% であった。また、予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.33 g であった。

【0066】次いで、再発泡して得た予備発泡粒子の嵩密度は 0.068 g/cm^3 、最大直径は 3.15 mm 、長さは 2.15 mm 、(長さ/最大直径)は 0.68 、連続気泡率は 22.8% 、結晶化度は 5.3% で、球を押しつぶした様な扁平な形状であり、再発泡性にも乏しく嵩密度の大きい予備発泡粒子であった。ついで、実施例1と同様の方法により型内発泡成形体を製造した。得られた型内発泡成形体のうち5個はリブ部の充填性が悪くへこみがあり、その箇所は収縮も起こっており外觀が悪かった。

【0067】(比較例4)実施例1において、各ノズルを通して押出されたストランド状発泡体の引き取り速度を 55.2 m/min とし、ストランドにかかる延伸を低くし、一次発泡粒子の最大直径を 2.40 mm 、長さを 3.00 mm となるようにしたこと以外は実施例1と同様にして一次発泡粒子を製造した。得られた予備発泡粒子の嵩密度は 0.13 g/cm^3 、粒子サイズは最大直径 2.40 mm 、長さは 3.00 mm 、(長さ/最大直径)は 1.25 であり、気泡径比は 2.7 、連続気泡率は 15.7% 、結晶化ピーク温度は 135.1°C 、結晶化度は 4.7% であった。また、一次発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は 1.33 g であった。

【0068】次いで、再発泡して得た予備発泡粒子の嵩密度は 0.063 g/cm^3 、最大直径は 3.36 mm 、長さは 3.30 mm 、(長さ/最大直径)は 0.98 、連続気泡率は 13.6% 、結晶化度は 5.1% であり、径方向への発泡割合が低く、嵩密度の大きい角張った形状の予備発泡粒子であった。ついで、実施例1と同様の方法により型内発泡成形体を製造した。得られた型内発泡成形体のうち2個はリブ部の充填性が悪くへこみがあり、その箇所は収縮も起こっており外觀が悪かった。

【0069】(比較例5)バレルの先端に接続したマルチノズル金型の形状を直線上に、孔径 0.8 mm のノズルが21個配列されたものを使用し(せん断速度: 10970 sec^{-1})、各ノズルを通して押出されたストランド状発泡体を 81.5 m/min の引き取り速度でストランドに過剰な延伸がかかるように引き取ったこと以外は実施例1と同様にして一次発泡粒子を製造した。得られた一次発泡粒子の嵩密度は 0.13 g/cm^3 、粒子サイズは最大直径 1.90 mm 、長さは 2.80 mm 、(長さ/最大直径)は 1.47 であり、気泡径比は

6. 5、連続気泡率36. 4%、結晶化ピーク温度は135. 2℃、結晶化度は4. 7%であった。また、一次発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は1. 33gであった。

【0070】次いで、再発泡して得た予備発泡粒子の嵩密度は0. 071g/cm³、最大直径は2. 56mm、長さは2. 80mm、(長さ/最大直径)は1. 09、連続気泡率は32. 7%、結晶化度は5. 1%であり、連続気泡率が大いために再発泡性に乏しく、径方

向への発泡割合が低いために角ばった形状の予備発泡粒子であった。ついで、実施例1と同様の方法により型内発泡成形体を製造した。得られた型内発泡成形体のうち8個に充填不良に起因するへこみが発生しており、さらに成形時の発泡性が低いため、表面に収縮が発生した外觀の悪い型内発泡成型品となった。以上の結果を表1、2にまとめた。

【0071】

【表1】

		嵩密度 (g/cm ³)	最大直径 (mm)	長さ (mm)	長さ/最大 直径	気泡径比
実 施 例	1	0. 13	2. 15	3. 10	1. 44	4. 0
	2	0. 13	2. 40	3. 00	1. 25	3. 6
	3	0. 14	2. 15	3. 10	1. 44	4. 0
	4	0. 13	1. 90	2. 80	1. 47	5. 2
比 較 例	1	0. 13	2. 15	4. 00	1. 86	4. 0
	2	0. 13	2. 70	3. 40	1. 26	3. 5
	3	0. 13	2. 15	2. 15	1. 00	4. 0
	4	0. 13	2. 40	3. 00	1. 25	2. 7
	5	0. 13	1. 90	2. 80	1. 47	6. 5

【0072】

【表2】

(予備発泡粒子)

		予備発泡粒子				型内発泡成形体	
		嵩密度 (g/cm ³)	最大直径 (mm)	長さ (mm)	長さ/最大 直径	充填性	外観
実施例	1	0.046	3.45	3.35	0.97	○	○
	2	0.047	4.25	3.25	0.76	○	○
	3	0.050	3.40	3.30	0.99	○	○
	4	0.054	2.75	2.70	0.98	○	○
比較例	1	0.046	3.45	4.32	1.25	×	×
	2	0.056	4.75	3.45	0.72	×	×
	3	0.068	3.15	2.15	0.68	×	×
	4	0.063	3.36	3.30	0.98	△	×
	5	0.071	2.56	2.80	1.09	×	×

【0073】

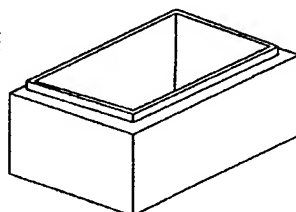
【発明の効果】本発明の型内発泡成形用芳香族ポリエス

テル系樹脂予備発泡粒子は、軽量で、耐熱性、断熱性、緩衝性に優れた芳香族ポリエステル系樹脂発泡成形体を製造することに適し、特に嵩密度、粒子の最大直径、押出方向の気泡径を押出方向と垂直方向の気泡径で除した値、及び粒子の長さを最大直径で除した値を特定した一次発泡粒子を製造し、この一次発泡粒子を加圧下で気体を含浸させた後加熱して、再発泡することで、嵩密度が0. 02~0. 06g/cm³でかつ粒子の長さを最大直径で除した値が0. 7~1. 2であって、より丸みを帯びた形状を有し、型内発泡成形機への充填性、さらには型内発泡成形性に優れるという特徴を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例、および比較例で成形したコンテナ容器の斜視図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ (参考)
B 2 9 K 105:04		C 0 8 L 67:02	
C 0 8 L 67:02		B 2 9 C 67/22	

Fターム(参考) 4F074 BA32 BA38 CA22 CA39 CA42
CA49 CC02Z CC04Y CC05Z
CC32Y CC47 CC62 DA02
DA03 DA14 DA34
4F201 AA24 AB02 BA02 BC01 BC13
BC15 BC17 BC19 BC21 BD10
BL12 BL42 BL43 BL48 BN31
BQ50
4F212 AA24 AB02 UA02 UB01 UC05
UC06 UN13 UN21